

用方法. 根据相关文献, 制备氧化钒薄膜通常采用反应离子束溅射技术, 即在离子束溅射镀膜的过程中通入反应气体(O_2), 对 Ar^+ 离子束溅射出的金属钒原子进行氧化, 生成所需的 VO_x 薄膜. 但是这种工艺在镀膜过程中需要对反应气体(O_2) 的流量进行精确控制, 而反应气体的流量又受到诸如离子束能量、束流密度、衬底温度等很多影响薄膜生长条件的制约, 控制难度大, 工艺的可重复性也较差, 很难保证薄膜的质量和稳定性. 为了降低工艺难度和提高工艺稳定性, 通过一段时间的工艺摸索之后, 我们采用了一种新工艺, 即先采用离子束溅射制备金属钒薄膜, 然后在氧化炉中氧化这层金属钒薄膜来制备 VO_x 多晶薄膜. 通过多次试验逐步摸索出了制备高性能 VO_x 多晶薄膜的工艺条件, 制备出了满足红外探测器热敏材料所用的高性能氧化钒多晶薄膜.

1 氧化钒多晶薄膜的制备

利用新工艺制备氧化钒薄膜的工艺可简要描述为 1.1 衬底表面清洗, 1.2 溅射钒膜及 1.3 氧化钒膜.

1.1 衬底表面清洗

为了防止衬底表面的污染物影响薄膜性能, 镀膜前需要将衬底表面清洗干净. 首先将 Si 和石英衬底放在浓 H_2SO_4 和 H_2O_2 的混合液中加热煮沸, 然后再分别放在丙酮和酒精溶液中超声清洗, 最后经去离子水漂洗后放在对流烘箱中烘干备用. Si(110) 衬底和石英衬底的大小分别为 $20 \times 20mm^2$ 和 $10 \times 10mm^2$.

1.2 溅射钒膜

采用新工艺制备 VO_x 薄膜首先需要在衬底上淀积一层金属钒薄膜. 溅射镀膜的原理示意图如图 1 所示. 镀膜前首先打开平行离子源, 对衬底表面进行离子束溅射清洗, 除去衬底表面吸附的污染物, 露出新鲜的衬底表面. 当清洗结束后, 关闭平行离子

源, 打开聚焦离子源, 清洗靶材, 清洗时间为 90s, 靶材清洗结束后, 打开挡板, 开始溅射镀膜, 镀膜时间为 3min, 镀膜时的工艺参数如表 1 所示. 衬底上生长的金属钒膜呈银灰色, 薄膜的方块电阻约为 $0.3k\Omega$.

表 1 溅射镀膜参数表

Table 1 The parameters of sputter coating

本底真空	$<3 \times 10^{-3} Pa$
工作气压	$2 \times 10^{-2} Pa$
离子束能量	800eV
屏栅电流	70mA
镀膜时间	3min
衬底温度	300℃

1.3 氧化钒膜

将已经镀有金属钒薄膜的 Si 和石英衬底从镀膜机的真空室中取出放在充满高纯 O_2 的开管式氧化炉内进行氧化, 氧化炉的工作原理如图 2 所示. 程控温度控制装置采用微机控制自动控温, 控温范围为 $100 \sim 900^\circ C$, 控温精度优于 $0.5^\circ C$. 升温曲线可以通过改变控温程序加以改变. 制备 VO_x 薄膜时典型的氧化温度为 $400^\circ C$, 氧化时间为 120min, 氧气流量为 150SCCM. 氧化时的温度、时间和氧气流量是影响 VO_x 薄膜性能的重要因素. 氧化时的温度越高, 时间越长、气流越快, 则薄膜中的 V_2O_5 成分越多, 所制备的 VO_x 薄膜的方块电阻也越大, 虽然此时的电阻温度系数也随之升高, 但并不适合用作红外探测器的热敏材料. 所以在制备 VO_x 薄膜的过程中, 需要精确控制氧化温度, 时间和气体流量以制备满足需要的 VO_x 薄膜. 当薄膜氧化完毕后, 衬底在氧气气氛中自由冷却至室温. 对所制备的 VO_x 薄膜的形貌进行了 SEM 分析, 薄膜的 SEM 照片如图 3 所示. 由图可知, 所制备的 VO_x 薄膜表面呈明显的针型多晶状, 薄膜表面光滑、致密、均匀.

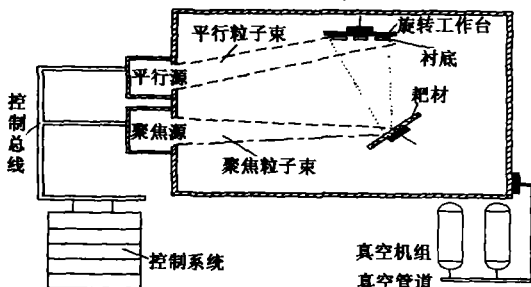


图 1 镀膜系统原理示意图

Fig. 1 The Diagrammatic Sketch of depositing system

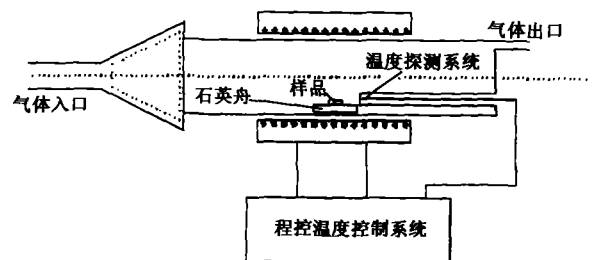


图 2 开管式氧化扩散系统工作原理图

Fig. 2 The diagrammatic sketch of opening tube oxide diffusion system

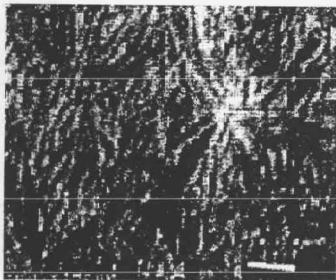


图3 Si衬底上VO₂薄膜的SEM照片
Fig.3 The SEM microphotography of VO₂ thin film on Si substrate

2 薄膜性能测试

衡量作为非致冷微测辐射热计热敏电阻材料的VO₂薄膜的重要指标是它的方块电阻和电阻温度系数(TCR).电阻温度系数被定义为薄膜的电阻率随温度的相对变化率,用 α 表示为:

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$$

采用四探针法对所制备的VO₂多晶薄膜进行了电学性能测量,在20℃时薄膜电阻值约为50K Ω .为求得VO₂多晶薄膜的电阻温度系数,必须测量VO₂薄膜在不同温度下的电阻值,为此,我们设计了一套测量不同温度下薄膜方块电阻的系统,温度控制装置采用微机控制,可以在0~200℃之间随意调节,并且可以保证温控系统的温度稳定性优于0.2℃,调节温控装置,使薄膜温度变化,通过四探针电阻率测量系统就可以测出VO₂薄膜在不

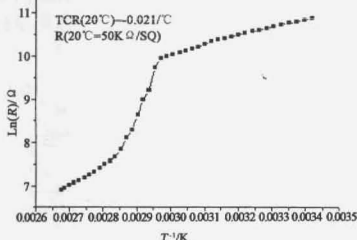


图4 混合相VO₂薄膜的电阻温度曲线
Fig.4 Resistance versus temperature curve for mixed vanadium oxides thin film

同温度下的方块电阻.

利用这一系统,我们对所制备的VO₂薄膜进行了测试,图4是一个典型的样品测试曲线.从图中可以获知薄膜的电阻温度系数(TCR)在20℃时达到了较高的水平(-0.021K⁻¹).为了衡量新工艺制备VO₂薄膜的均匀性,我们对薄膜进行了多点测量,测试结果显示:薄膜在衬底上(20×20mm²)的厚度均匀性优于2%,电阻均匀性优于5%.

3 结语

VO₂薄膜沉积技术是制作高性能非致冷VO₂红外焦平面的核心技术之一,本文通过采用离子束溅射镀膜和氧化工艺在Si和石英衬底上制作了高性能的VO₂多晶薄膜,分析测试结果表明:所制备的VO₂薄膜表面光滑、均匀、致密,与衬底粘附性好.通过测量该薄膜在不同温度下的电阻率,发现所制备的VO₂薄膜在20℃时的方块电阻为50K Ω ,电阻温度系数(TCR)达到-0.021K⁻¹,电阻均匀性优于5%,为今后进一步研制非致冷红外探测器奠定了基础.

REFERENCES

- [1] Rozgonyi G A, Hensler D H. Structure and electrical properties of vanadium dioxide thin films[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1968, 5(6): 194—199
- [2] DeNatale J F, Wood P J, Harker A B. Formation and characterization of grain-oriented VO₂ thin films[J]. *J. App. Phys.*, 1989, 66(12): 5844—5850
- [3] Ermine H, Picard F, Vincent D. Vanadium oxide films forms for optical switching and detection[J]. *Opt. Eng.*, 1993, 32(9): 2092—2099
- [4] Burdis M S. Properties of sputtered thin films of vanadium-titanium oxide for use in electrochromic windows[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 311: 286—298
- [5] CHEN Chang-Hong, YI Xin-Jian, XIONG Bi-Feng. Infrared responsivity of uncooled VO₂-based thin films bolometer [J]. *Acta Physica Sinica* (陈长虹, 易新建, 熊笔锋. 基于VO₂薄膜非致冷红外探测器光电响应研究. *物理学报*), 2001, 50(3): 136—138
- [6] Chen Changhong, Yi Xinjian, Zhang Jing. Linear uncooled microbolometer array based on VO₂ thin film[J]. *Infrared Phys Technol.*, 2001, 42(2): 87—90
- [7] Case F C. Modifications in the phase transition properties of pre-deposited VO₂ films[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1984, A2(4): 1509—1512
- [8] Hanlon T J, Walker R E, Coath J A. Comparison between vanadium dioxide coating on glass on produced by sputtering, alkoxide and aqueous sol-gel methods[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 405: 234—237